

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

USP.032029

03704-US

19

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 9月18日

出願番号

Application Number:

特願2002-271588

[ST.10/C]:

[JP2002-271588]

出願人

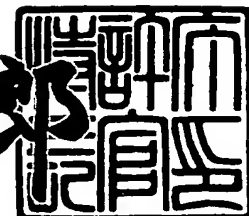
Applicant(s):

東京エレクトロン株式会社

2003年 5月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038707

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP022223

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/302  
H01L 21/3065

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター  
東京エレクトロン株式会社内

【氏名】 山口 智代

【特許出願人】

【識別番号】 000219967

【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099944

【弁理士】

【氏名又は名称】 高山 宏志

【電話番号】 045-477-3234

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 062617

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9606708

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマ処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成された A r F フォトリソ層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内に導入された C と F とを有する物質と H を有する物質とを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする工程と、

前記エッチング対象部をエッチングする工程と、  
を備えることを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項 2】 前記 H を有する物質は hidrocarbon であることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 3】 前記 hidrocarbon は  $C H_4$  であることを特徴とする請求項 2 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 4】 前記 H を有する物質は  $H_2$  であることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 5】 前記 H を有する物質は hidrofluorocarbon であることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 6】 前記 hidrofluorocarbon は F の原子数に対する H の原子数の比が 3 以上であることを特徴とする請求項 5 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 7】 前記 hidrofluorocarbon は  $C H_3 F$  であることを特徴とする請求項 6 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 8】 前記エッチングガス中の前記 C と F とを有する物質の流量に対する前記  $C H_3 F$  の流量の比は 0.04 ~ 0.07 であることを特徴とする請求項 7 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 9】 前記 C と F とを有する物質は  $C F_4$  であることを特徴とする請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 10】 エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防

止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内に導入されたCとFとを有する物質とハイドロカーボンとを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする工程と、

前記エッチング対象部をエッチングする工程と、  
を備えることを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項 1 1】 前記ハイドロカーボンは $\text{CH}_4$ であることを特徴とする請求項 1 0 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 1 2】 前記CとFとを有する物質は $\text{CF}_4$ であることを特徴とする請求項 1 0 または請求項 1 1 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 1 3】 エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内に導入されたCとFとを有する物質とCとHとFとを有しFの原子数に対するHの原子数の比が3以上の物質とを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする工程と、

前記エッチング対象部をエッチングする工程と、  
を備えることを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項 1 4】 前記CとHとFとを有しFの原子数に対するHの原子数の比が3以上の物質は $\text{CH}_3\text{F}$ であることを特徴とする請求項 1 3 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 1 5】 前記エッチングガス中のCとFとを有する物質の流量に対する前記 $\text{CH}_3\text{F}$ の流量の比は0.04～0.07であることを特徴とする請求項 1 4 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 1 6】 前記CとFとを有する物質は $\text{CF}_4$ であることを特徴とする請求項 1 3 から請求項 1 5 のいずれか1項に記載のプラズマ処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の製造工程で行われるプラズマ処理方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、被処理体中のエッチング対象部のレジスト材として、KrFフォトリソ、すなわち、KrFガスを発光源としたレーザー光で露光するフォトリソが用いられていたが、近年の微細加工の要求に対応して、使用されるフォトリソもKrFフォトリソに代わって、ArFフォトリソ、すなわち、ArFガスを発光源としたレーザー光で露光するフォトリソに移行されつつある。ArFフォトリソは、一般に約0.13  $\mu\text{m}$ 以下のパターン開口を形成する際に使用される。

## 【0003】

しかしながら、ArFフォトリソは耐プラズマ性が低いため、マスク層としてArFフォトリソ層を用いた場合には、エッチング途中でフォトリソがなくなる箇所ができ、本来エッチングしたくない箇所もエッチングされてしまうという不都合も生じていた。

## 【0004】

フォトリソの耐プラズマ性を向上させる方法としては、フォトリソ表面に紫外線、電子線やイオンビームを照射する方法（特許文献1～3）、フォトリソを加熱硬化する方法（特許文献4）やフォトリソ層表面に薄い硬化層をコーティングする方法（特許文献5）がある。

## 【0005】

また、エッチング対象部を直接フォトリソ層で覆うと、その後のフォトリソ層を露光・現像して開口パターンを形成する工程で、開口パターンの設計寸法精度が落ちてしまう。このため、エッチング対象部とフォトリソマスク層の間に反射防止層を挿入している。この反射防止層をCとFとを有する物質を含むガス、例えば、 $\text{C}_4\text{F}_8$ と $\text{O}_2$ の混合ガス、 $\text{HBr}$ と $\text{CF}_4$ と $\text{He}$ の混合ガス、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ と $\text{CF}_4$ と $\text{He}$ の混合ガスのプラズマでエッチングするものがある（特許文献6）。

【0 0 0 6】

【特許文献1】

特開昭60-110124号公報

【特許文献2】

特開平2-252233号公報

【特許文献3】

特開昭57-157523号公報

【特許文献4】

特開平4-23425号公報

【特許文献5】

特開平2-40914号公報

【特許文献6】

特開平10-261627号公報

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

上記のフォトレジストの耐プラズマ性を向上させる方法では、一般的に、その後のエッチング工程で使用する容器とは別の容器内で耐プラズマ性の向上処理を行わなければならない。フォトレジスト層の耐プラズマ性の向上処理を行う容器からエッチング容器へ被処理体を搬送することは、搬送工程での歩留まりの低下や搬送時間によるスループットの低下を招く。また、耐プラズマ性の向上処理を行う容器をエッチング容器と別に設けることは、余分なスペースが必要であるばかりでなくコストアップを招く。耐プラズマ性の向上処理を行う容器をエッチング容器と別に設けず、エッチング容器に紫外線照射手段や加熱手段を付加することも不可能ではないが、紫外線照射手段や加熱手段が必要であることには変わりなく、やはりコストアップを招いてしまう。

【0 0 0 8】

また、反射防止層を $C_4F_8$ と $O_2$ の混合ガスのプラズマでエッチングした場合は、マスク層であるArFフォトレジスト層も相当量エッチングされてしまいマスクとしての機能が果たせなくなることもある。また、フォトレジストに限ら

ず、他の有機層においても同様な方法で耐プラズマ性を向上させ得ると考えられる。

#### 【0009】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、歩留まりの低下やスループットの低下をもたらさずに、かつコストアップを招くことなく、ArFフォトリソ層の耐エッチング性を向上させることができるプラズマ処理方法を提供することにある。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための第1の発明は、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたArFフォトリソ層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内に導入されたCとFとを有する物質とHを有する物質とを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする工程と、前記エッチング対象部をエッチングする工程と、を備えることを特徴とするプラズマ処理方法である。これにより、反射防止層のエッチング終了後のArFフォトリソ層の残膜量を多くすることができ、その次のエッチング対象部のエッチング工程で所望の開口形状を有する孔や溝を形成することができる。

#### 【0011】

ここで、Hを有する物質は $\text{CH}_4$ 等の hidrocarbon、 $\text{H}_2$ や hidrofluorocarbonであることが好ましい。 hidrofluorocarbonを用いる場合には、 hidrofluorocarbonがFの原子数に対するHの原子数の比（Hの原子数／Fの原子数）が3以上の物質であることが好ましく、そのような物質として $\text{CH}_3\text{F}$ を挙げることができる。 $\text{CH}_3\text{F}$ を用いる場合には、エッチングガス中の前記CとFとを有する物質の流量に対する前記 $\text{CH}_3\text{F}$ の流量の比（ $\text{CH}_3\text{F}$ の流量／CとFとを有する物質の流量）は0.04～0.07であることが好ましい。この流量比においては、 $\text{CH}_3\text{F}$ を全く入れないときに比べて反射防止層のエッチング終了後のArFフォトリソ層の残膜量をかなり増加させること

ができるからである。また、CとFとを有する物質は $\text{CF}_4$ であることが好ましい。ArFフォトリソ層に与えるダメージが少ないからである。

#### 【0012】

第2の発明は、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内に導入されたCとFとを有する物質と hidrocarbon とを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする工程と、前記エッチング対象部をエッチングする工程と、を備えることを特徴とするプラズマ処理方法である。hidrocarbon は $\text{CH}_4$ であることが好ましく、CとFとを有する物質は $\text{CF}_4$ であることが好ましい。

#### 【0013】

第3の発明は、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内に導入されたCとFとを有する物質とCとHとFとを有しFの原子数に対するHの原子数の比が3以上の物質とを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする工程と、前記エッチング対象部をエッチングする工程と、を備えることを特徴とするプラズマ処理方法である。CとHとFとを有しFの原子数に対するHの原子数の比が3以上の物質は $\text{CHF}_3$ であることが好ましい。このときCとFとを有する物質の流量に対する前記 $\text{CHF}_3$ の流量の比は0.04～0.07であることがより好ましい。CとFとを有する物質は $\text{CF}_4$ であることが好ましい。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

以下、添付図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

図1は、本発明が実施されるプラズマエッチング装置1を示す断面図である。処理容器2は金属、例えば、表面が酸化処理されたアルミニウムにより形成されていて、保安接地されている。処理容器2内の底部には絶縁体3を介して、平行



平板電極の下部電極として機能するサセプタ 5 が設けられている。このサセプタ 5 には、ハイパスフィルタ (H P F) 6 が接続されている。サセプタ 5 の上には静電チャック 1 1 が設けられ、その上には半導体ウエハ等の被処理体 W が載置される。静電チャック 1 1 は、絶縁体間に電極 1 2 が介在された構成をしており、電極 1 2 に接続された直流電源 1 3 を印加することにより、クーロン力で被処理体 W を静電吸着する。そして、被処理体 W を囲むようにフォーカスリング 1 5 が配置されている。このフォーカスリング 1 5 は S i や S i O<sub>2</sub> 等からなり、エッチングの均一性を向上させる。

## 【 0 0 1 5 】

また、サセプタ 5 の上方には、サセプタ 5 と対向して上部電極 2 1 が設けられている。この上部電極 2 1 は、絶縁体 2 2 を介して、処理容器 2 の上部に支持されていて、シャワーヘッド状の電極板 2 4 と、この電極板 2 4 を支持する支持体 2 5 とから構成される。

## 【 0 0 1 6 】

支持体 2 5 の中央にはガス導入口 2 6 が設けられ、このガス導入口 2 6 には、順に、ガス供給管 2 7、バルブ 2 8、マスフローコントローラ 2 9、エッチングガス供給源 3 0 が接続されている。このエッチングガス供給源 3 0 からは、C と F とを含有する物質、例えば C F<sub>4</sub> と、H を有する物質、例えば C H<sub>4</sub> 等のハイドロカーボン、C H<sub>3</sub> F 等のハイドロフルオロカーボンとを含む反射防止膜エッチング用のエッチングガスと、エッチング対象をエッチングするためのエッチングガス、例えば C<sub>5</sub> F<sub>8</sub>、O<sub>2</sub>、A r 等が供給される。

## 【 0 0 1 7 】

一方、処理容器 2 の底部には排気管 3 1 が接続されており、この排気管 3 1 には排気装置 3 5 が接続されている。また、処理容器 2 の側壁にはゲートバルブ 3 2 があり、被処理体 W が、隣接するロードロック室 (図示せず) との間で搬送されるようになっている。

## 【 0 0 1 8 】

上部電極 2 1 には、ローパスフィルタ (L P F) 4 2 と、整合器 4 1 を介して第 1 の高周波電源 4 0 とがそれぞれ接続されている。下部電極であるサセプタ 5

には、整合器51を介して第2の高周波電源50が接続されている。

【0019】

次に、上記のプラズマエッチング装置1を用いて、図2のような $\text{SiO}_2$ 層61とこれを覆う反射防止層63とさらにこれを覆うArFフォトリソ層65とを有する被処理体Wにおいて、ArFフォトリソ層65の開口パターンを介して反射防止層63をエッチングする工程と、この工程の後の $\text{SiO}_2$ 層61をエッチングする工程について説明する。

【0020】

まず、ゲートバルブ32を開放して、被処理体Wを処理容器2内に搬入し、静電チャック11上に配置する。次いで、ゲートバルブ32を閉じ、排気装置35によって処理容器2内を減圧した後、バルブ28を開放し、エッチングガス供給源30からCとFとを有する物質とHを含有する物質とを含むエッチングガスを供給し、処理容器2内の圧力を所定の値、例えば6.66Pa（50mTorr）とする。この状態で、上部電極21と下部電極であるサセプタ5に高周波電源を印加し、エッチングガスをプラズマ化して被処理体W中の反射防止層63をエッチングする（図2（a））。このエッチングの際に用いられるCとFとを含有する物質としては、ArFフォトリソ層に与えるダメージが少ない $\text{CF}_4$ が例示される。また、Hを有する物質としては、ハイドロカーボン、 $\text{H}_2$ 、ハイドロフルオロカーボンを用いることができる。ハイドロカーボンとしては $\text{CH}_4$ 等が例示される。ハイドロフルオロカーボンとしては、Fの原子数に対するHの原子数の比が3以上の物質が好適であり、そのような物質として $\text{CH}_3\text{F}$ が例示される。 $\text{CH}_3\text{F}$ を用いる場合には、エッチングガス中のCとFとを有する物質の流量に対する $\text{CH}_3\text{F}$ の流量の比を0.04～0.07とすることにより、 $\text{CH}_3\text{F}$ を全く入れないときに比べて反射防止層のエッチング終了後のArFフォトリソ層の残膜量をかなり増加させることができる。

【0021】

一方、上下電極に高周波電源を印加するタイミングの前後に、直流電源13を静電チャック11内の電極12に印加して、被処理体Wを静電チャック11上に静電吸着する。このようにして反射防止層63のエッチングが終了したらエッチ

ングガスおよび高周波電力の供給を停止する。

【0022】

次いで、処理容器2内に別のエッチングガス、例えば $C_5F_8$ と $O_2$ とArの混合ガスを供給し、処理容器2内の圧力を所定の値、例えば2.00Pa (15mTorr) に調整する。上部電極21と下部電極であるサセプタ5に高周波電源を印加し、このエッチングガスをプラズマ化して被処理体W中の $SiO_2$ 層61をエッチングする(図2(b))。エッチング中に、所定の発光強度を終点検出器(図示せず)によって検出し、これに基づいてエッチングを終了する。

【0023】

ArFフォトリソレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂を使用することができる。

【0024】

なお、エッチング対象部は、上記のような $SiO_2$ 層に限るものではなく、TEOS、BPSG、PSG、SOG、熱酸化膜、HTO、FSG、有機系酸化シリコン膜、CORAL(ノベラス社)等の酸化膜(酸素化合物)や低誘電体有機絶縁膜等のエッチングに適用可能である。また、適用されるプラズマエッチング装置の構成も図1のものに限るものではない。

【0025】

【実施例】

被処理体は図2のような $SiO_2$ 層61(膜厚は2 $\mu m$ )とこれを覆う反射防止層63(膜厚は60nm)とさらにこれを覆うArFフォトリソレジスト層65(膜厚は360nm)を有するものを用いた。

【0026】

実施例の反射防止層のエッチング条件は以下のとおりとした。すなわち、処理容器2内の圧力を6.66Pa (50mTorr) とし、エッチングガスを $CF_4$ (流量は100mL/min (sccm)) と $CH_3F$ (流量は4または7mL/min (sccm)) の混合ガスとし、上部電極には60MHzの周波数の高周波電源から1000Wの高周波電力を印加し、下部電極には2MHzの周波数の高周波電源から100Wの高周波電力を印加した。また、 $CH_3F$ に代えて

、それぞれ $H_2$ （流量は5、10または15 mL/min (sccm)）、 $CH_2F_2$ （流量は5または10 mL/min (sccm)）および $CHF_3$ （流量は10、30、50または70 mL/min (sccm)）を用いたエッチングガスでも同様にエッチングを行った。

## 【0027】

比較例ではエッチングガスを $CF_4$ のみ（流量は100 mL/min (sccm)）とし、その他のエッチング条件は実施例と同じとした。

## 【0028】

以上の実施例および比較例の条件で反射防止膜63のエッチングを行い、一定のエッチング時間経過後のArFフォトリソ層の残膜の厚さを測定したところ以下の結果が得られた。

## 【0029】

実施例において、 $CH_3F$ を用いた場合には、その流量が4 mL/minでは375 nm、7 mL/minでは405 nmであった。 $H_2$ を用いた場合には、その流量が5 mL/minでは345 nm、10 mL/minと15 mL/minでは360 nmであった。 $CH_2F_2$ を用いた場合は、その流量が5 mL/minでは345 nm、10 mL/minでは400 nmであった。 $CHF_3$ を用いた場合は、その流量が10 mL/minでは350 nm、30 mL/minでは360 nm、50 mL/minでは360 nm、70 mL/minでは390 nmであった。これに対して、比較例では330 nmであった。

## 【0030】

以上より、いずれの実施例においても比較例より残膜の厚さは増加していることが確認された。これはArFフォトリソ層をエッチングするF活性種がHを有するガスから生成したH活性種と適度に反応してHF等のガスになり処理容器外へ排出されたためと考えられる。

## 【0031】

また、これらの実施例の中でも特に $CH_3F$ が優れていた。 $CH_3F$ の流量が少量であるにもかかわらず残膜量が多かったのは、分子中のH原子の数がF原子の数に比べて多かったためと考えられる。ただし、 $H_2$ のような化学的に安定し

ている物質では、H活性種が生成してもF活性種と反応するよりも別のH活性種と反応して再結合する方が優勢であると推測され、残膜量は他の物質のときと比べて多くはなかった。

#### 【0032】

したがって、物質自体がある程度不安定であってこの物質中にH原子が多く存在するもの、例えば hidrocarbon ( $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  等) や hidrofluorocarbon (特に、Fの原子数に対するHの原子数の比が3以上のもの、例えば  $\text{CH}_3\text{F}$ ) 等をエッチングガスに入れるとよいことが確認された。また、 $\text{CH}_3\text{F}$  を使用する場合には、CとFとを有する物質である  $\text{CF}_4$  の流量に対する  $\text{CH}_3\text{F}$  の流量の比が0.04~0.07という少量であっても残膜量を多くすることができることも確認された。

#### 【0033】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、反射防止層を覆うArFフォトリソ層の開口パターンを介して反射防止層をプラズマエッチングするときのエッチングガスをCとFとを有する物質とHを有する物質とを含むものにするることによって、歩留まりの低下やスループットの低下をもたらさずに、かつコストアップを招くことなく、ArFフォトリソ層の耐エッチング性を向上させることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の実施に用いられるプラズマエッチング装置の概略断面図。

##### 【図2】

被処理体のエッチング対象部を模式的に示す断面図。

##### 【符号の説明】

- 1 ; プラズマエッチング装置
- 5 ; サセプタ
- 21 ; 上部電極
- 30 ; エッチングガス供給源

4 0 , 5 0 ; 高周波電源

6 1 ;  $\text{SiO}_2$  膜

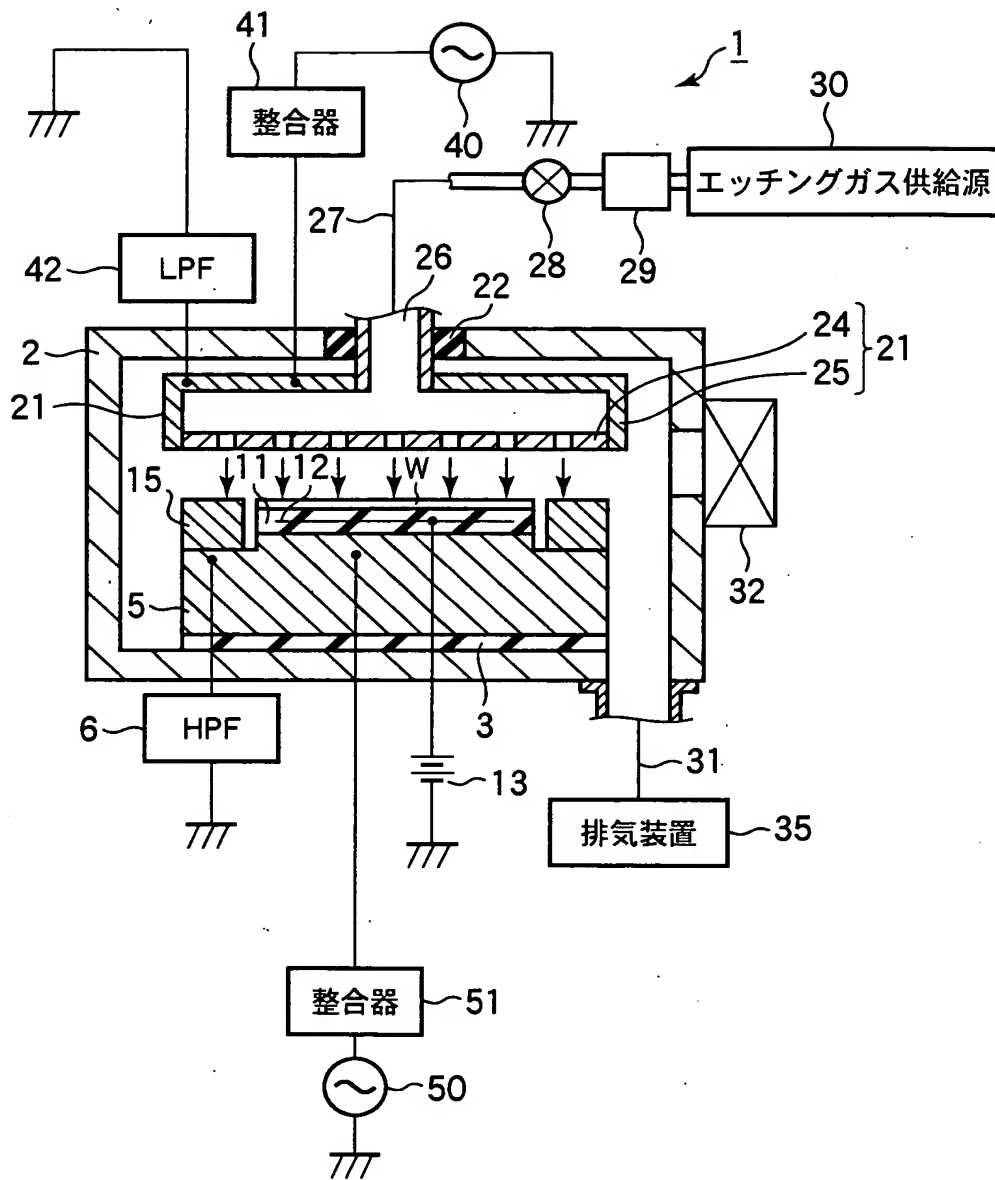
6 3 ; 反射防止膜

6 5 ;  $\text{ArF}$  フォトレジスト層

W ; 被処理体

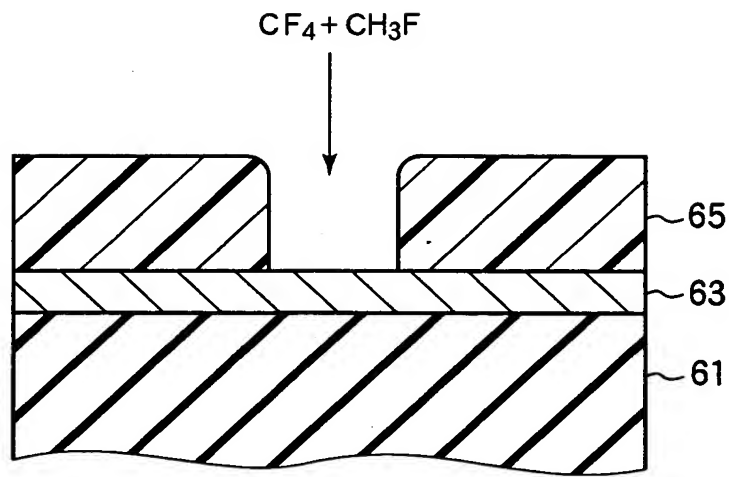
【書類名】 図面

【図 1】

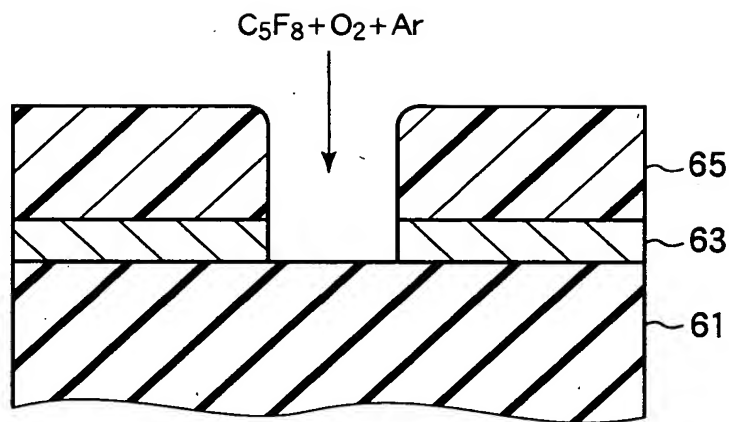


【図 2】

(a)



(b)





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 歩留まりの低下やスループットの低下をもたらさずに、かつコストアップを招くことなく、A r F フォトリジスト層の耐エッチング性を向上させることができるプラズマ処理方法を提供すること。

【解決手段】 S i O <sub>2</sub> 層 6 1 と、これを覆う反射防止層 6 3 と、さらにこれを覆う開口パターンが形成された A r F フォトリジスト層 6 5 とを有する被処理体に対して、C と F とを有する物質（例えば C F <sub>4</sub>）と H を有する物質（例えば C H <sub>3</sub> F）とを含むエッチングガスのプラズマで反射防止層 6 3 をエッチングする。次いで、例えば C <sub>5</sub> F <sub>8</sub> と O <sub>2</sub> と A r を含むエッチングガスのプラズマで S i O <sub>2</sub> 層 6 1 をエッチングする。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-271588
受付番号	50201395793
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 9月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 9月18日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000219967]

1. 変更年月日 1994年 9月 5日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区赤坂5丁目3番6号  
氏 名 東京エレクトロン株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月 2日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区赤坂五丁目3番6号  
氏 名 東京エレクトロン株式会社